

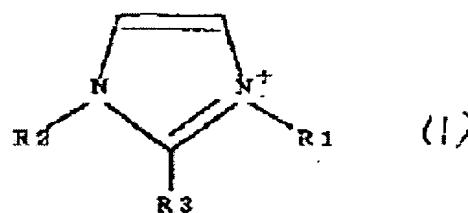
NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP2002373704
Publication date: 2002-12-26
Inventor: NAKAGAWA HIROE; INAMASU TOKUO; ONDA TOSHIYUKI
Applicant: YUASA BATTERY CO LTD
Classification:
 - international: *H01M2/02; H01M4/02; H01M10/40; H01M2/02; H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; H01M2/02; H01M4/02*
 - european:
Application number: JP20010178173 20010613
Priority number(s): JP20010178173 20010613

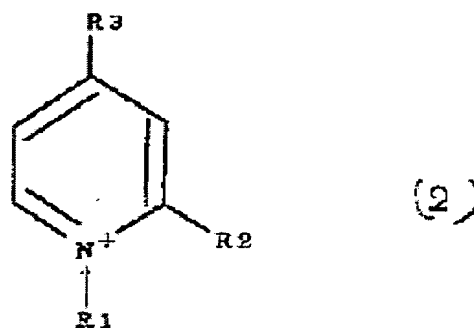
Report a data error here

Abstract of JP2002373704

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery having high security and high battery performance.
SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises generating elements wrapped in a jacket, the generating elements including a nonaqueous electrolyte having a cold molten salt, a positive electrode, a negative electrode and a separator. The cold molten salt is composed of a quaternary ammonium organic cation represented by the formula 1 or 2 and an anion consisting solely of nonmetallic elements. The nonaqueous electrolyte contains a lithium salt in a concentration of 0.5 mol/l or more, the lithium salt being composed of lithium ion and an anion consisting solely of nonmetallic elements. The nonaqueous electrolyte contains a cyclic ester having a π -bond.



式(1)
 $R_1, R_2: C_nH_{2n+1}, n=1\sim 6$
 $R_3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim 6$



式(2)
 $R_1: C_nH_{2n+1}, n=1\sim 6$
 $R_2, R_3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim 6$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-373704

(P2002-373704A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マークシート(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 1 1

2/02

2/02

J 5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-178173(P2001-178173)

(71) 出願人 000006688

(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 中川 裕江
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 稲益 徳雄
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 温田 敏之
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

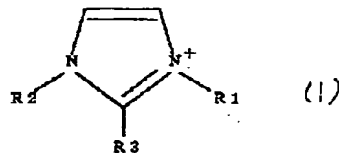
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

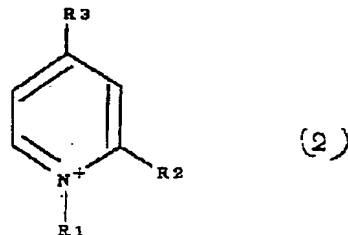
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い安全性を有し、且つ、高い電池性能を有する非水電解質電池を提供する

【解決手段】 常温溶融塩を有する非水電解質、正極、負極及びセパレータを備えた発電要素が外装材に内包されてなる非水電解質電池において、前記常温溶融塩は、式1又は式2で示される四級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成され、且つ、前記非水電解質は、リチウムイオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成されたリチウム塩を0.5mol/l以上の濃度で含有し、且つ、前記非水電解質は、 π 結合を有する環状エステルを含有していることを特徴とする非水電解質電池。



ただし、
R1, R2: C_nH_{2n+1} , $n=1\sim 6$
R3: H or C_nH_{2n+1} , $n=1\sim 6$

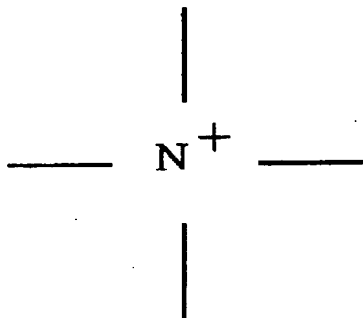


ただし、
R1: C_nH_{2n+1} , $n=1\sim 6$
R2, R3: H or C_nH_{2n+1} , $n=1\sim 6$

【特許請求の範囲】

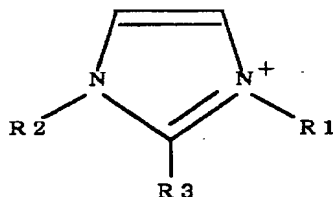
【請求項1】 常温熔融塩を有する非水電解質、正極、負極及びセパレータを備えた発電要素が外装材に内包されてなる非水電解質電池において、前記常温熔融塩は、少なくとも(化1)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成され、且つ、前記非水電解質は、リチウムイオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成されたリチウム塩を0.5mol/l以上の濃度で含有し、且つ、前記非水電解質は、 π 結合を有する環状エステルを含有していることを特徴とする非水電解質電池。

【化1】



【請求項2】 前記四級アンモニウム有機物カチオンは、(化2)で示されるイミダゾリウムカチオン、又は、(化3)で示される骨格を有するピリジニウムカチオンのうち、少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【化2】

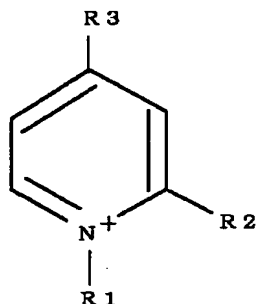


ただし、

$R_1, R_2: C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

$R_3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

【化3】



ただし、

$R_1: C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

$R_2, R_3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

【請求項3】 前記非金属元素のみからなるアニオンは、テトラフルオロホウ酸アニオンを少なくとも含むことを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記環状エステルは、ビニレンカーボレート、又は、スチレンカーボネートのうち、少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記負極に用いる負極材料が炭素質材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項6】 前記外装材に金属樹脂複合材料を用いたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温熔融塩を電解質に含有する非水電解質電池に関し、前記非水電解質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高性能化、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として、高エネルギー密度が得られる種々の非水電解質を用いた非水電解質電池が注目されている。

【0003】一般に、非水電解質電池には、正極にリチウム金属酸化物、負極にリチウム金属やリチウム合金あるいはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、電解質に常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられている。前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられる。

【0004】しかし、上記した有機溶媒はいずれも可燃性物質に分類されるものであり、揮発しやすく、引火性も高い。従って、特に電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などの用途に用いるような比較的大型の非水電解質電池では、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下における安全性が充分であるとはいえなかった。

【0005】そこで、有機溶媒などの可燃性物質を主成分とせず、安全性に優れた非水電解質電池として、特開平4-349365号公報、特開平10-92467号公報、特開平11-86905号公報、特開平11-260400号公報等にはリチウム塩と四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩を電解質として用いた非水電解質電池が提案されている。前記公報に示されている常温熔融塩は、常温で液状でありながら揮発性が

ほとんどなく、且つ、難燃性又は不燃性を有するため、安全性に優れた電池が提供できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した非水電解質電池には、次のような問題点があった。すなわち、非水電解質リチウム二次電池の負極材料の作動電位は、一般に金属リチウム電位（水溶液の場合-3.045V vs. NHE）に近く、非常に卑である。ところが、四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩は、一般に還元電位が比較的貴であるため、電解質中の四級アンモニウム有機物カチオン等が還元分解されてしまい、充放電効率が低くなり、充放電サイクル特性を低下させる原因となっていた。

【0007】また、特開平4-349365号公報には、ハロゲン化アルミニウムイオンを有する常温溶融塩を用いた非水電解質電池が記載されている。しかし、この電池には、次のような問題点があった。すなわち、ハロゲン化アルミニウムイオン（例えば $AlCl_4^-$ ）の腐食性が電池性能を劣化させてしまうといった問題点があった。また、ハロゲン化アルミニウムは、一般に、激しい反応性を有するので、製造時の取り扱いにおいても困難であり、製造コストの増加につながる、といった問題点があった。

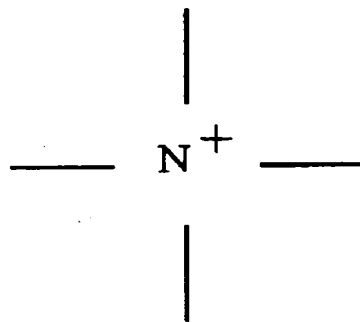
【0008】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い安全性を有し、且つ、高い電池性能を有する非水電解質電池を提供することを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、請求項1に記載したように、常温溶融塩を有する非水電解質、正極、負極及びセパレータを備えた発電要素が外装材に内包されてなる非水電解質電池において、前記常温溶融塩は、少なくとも（化1）で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成され、且つ、前記非水電解質は、リチウムイオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成されたリチウム塩を 0.5mol/l 以上の濃度で含有し、且つ、前記非水電解質は、 π 結合を有する環状エステルを含有していることを特徴とする非水電解質電池である。

【0010】

【化1】



【0011】このような構成によれば、非水電解質は、四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、常温で液状でありながら揮発性がほとんどなく、且つ、難燃性もしくは不燃性を有するといった常温溶融塩の特性を確実に備えたものとなる。従って、そのような非水電解質を備えた電池は、過充電、過放電やショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性に優れたものとなる。

【0012】さらに、常温溶融塩を形成するアニオンが非金属元素のみからなり、腐食性の強いハロゲン化アルミニウムイオン等を含んでいないので、前記腐食性に起因した電池性能の劣化や製造時の取り扱いの困難さは生じない。また、リチウム塩が、非金属元素のみからなるアニオンを用いて形成されているので、常温で固体であるリチウム塩が前記常温溶融塩と共存した状態においても、両者を含んだ非水電解質が固体化する虞がなく、常温で液状である常温溶融塩の特性が確実に保持されるので、上記常温溶融塩を含有した非水電解質は良好に液体状態を維持する。

【0013】また、非水電解質にリチウム塩を含有させることにより、還元電位が一般に比較的貴である四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩を用いても、非水電解質としての還元電位が単な電位にシフトする現象が認められる。本発明では、非水電解質がリチウム塩を 0.5mol/l 以上含有しているので、非水電解質の還元電位が金属リチウム電位と同等又は更に単な電位にシフトする。このため、非水電解質中の四級アンモニウム有機物カチオン等の還元分解が防止されるので、高い充放電効率が得られ、優れた充放電サイクル特性を有した電池が提供できる。

【0014】なお、非水電解質中のリチウム塩の含有量が 0.5mol/l 未満であると、非水電解質の還元電位の前記シフトが充分ではなくなり、本発明の効果を充分に得ることができない。逆に、非水電解質中のリチウム塩の含有量が 3mol/l を越えると、非水電解質の融点が増し、常温で液状を保つことが困難となる。従って、非水電解質中のリチウムイオンの含有量は、 $0.5\sim 3\text{mol/l}$ の範囲であることが好ましく、更には $0.5\sim 2\text{mol/l}$ の範囲であることが好ましい。

【0015】さらに、本発明電池に用いる非水電解質は、さらに、 π 結合を有する環状エステルを含有することにより、非水電解質の粘度及び凝固点を低下させることができるため、電池の高率放電特性や低温特性を向上させるとともに、電池の初充電の際、環状エステルの一部が還元され、負極材料表面にリチウムイオン透過性の保護被膜が形成されることにより、2サイクル目以降の四級アンモニウム有機物カチオンの還元分解が抑制され、充放電効率を向上させることができる。また、前記環状エステルは、リチウム塩の解離を促進させる効果があるため、イオン状態で存在しているリチウム塩の割合が高くなり、電池の各種性能をさらに向上させることができる。ただし、 π 結合を有する環状エステルは前述したとおり引火性があるため、添加量が多すぎると非水電解質が引火性を帯び、充分な安全性が確保できなくなる虞があるだけでなく、正極側で酸化分解され、電池性能を劣化させる虞があり、好ましくない。従って、電池性能と安全性の両立に鑑み、非水電解質中の π 結合を有する環状エステルの含有量は、1～10体積%の範囲であることが好ましく、更には1～5体積%の範囲であることが好ましい。

【0016】常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲であり、上限が100℃程度、場合によっては60℃程度であり、下限が-50℃程度、場合によっては-20℃程度である。

【0017】一方、「溶融塩・熱技術研究会、溶融塩・熱技術の基礎、アグネ技術センター、1993、313p. (ISBN 4-900041-24-6)」に記載されているような、各種電析などに用いられる Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 などの無機系溶融塩は、融点が300℃以上のものが大半であり、通常電池が作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

【0018】(化1)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ピラゾリウムイオン、ピロリウムイオン、ピロリニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピベリジニウムイオンなどが挙げられる。特に、(化2)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオン又は(化3)で示される骨格を有するピリジニウムカチオンのいずれかが好ましい。

【0019】なお、前記テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】非金属元素のみからなるアニオンとは、例

えばハロゲン化アルミニウムイオンのように金属元素を含むアニオンではないものをいう。四級アンモニウム有機物カチオンと非金属元素のみからなるアニオンとが常温溶融塩を形成する組み合わせは、具体的には、次の(1)～(4)に示すような組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) N-ブチルピリジニウムカチオンと、テトラフルオロホウ酸アニオン(BF_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF_3SO_3^-)等との組合せ。

(2) トリメチルヘキシルアンモニウムカチオンと、トリフルオロメタンスルホン酸ニルアミドアニオン($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸ニルアミドアニオン($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$)等との組合せ。

(3) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンと、テトラフルオロホウ酸アニオン(BF_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF_3SO_3^-)、トリフルオロメタンスルホン酸ニルアミドアニオン($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸ニルアミドアニオン($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$)等との組合せ。

(4) 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムカチオンと、テトラフルオロホウ酸アニオン(BF_4^-)、ヘキサフルオリン酸アニオン(PF_6^-)等との組合せ。

【0021】本発明電池の非水電解質に含有されるリチウム塩のアニオンは、常温溶融塩のアニオンと同じであっても異なってもよい。即ち、リチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、 LiBF_4 が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0022】 π 結合を有する環状エステルとは、分子内に不飽和結合もしくは芳香環を有する環状エステルを指す。特に、分子内に不飽和結合又は芳香環を有する環状炭酸エステルが好ましく、例えば、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1, 2-ジフェニルビニレンカーボネート等が挙げられる。なかでも、ビニレンカーボネート及びスチレンカーボネートが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0023】また、本発明電池の非水電解質は、リチウム塩、常温溶融塩及び π 結合を有する環状エステルの他、常温で液状である有機溶媒を添加して使用してもよい。ここで、前記有機溶媒としては、一般に非水電解質電池用電解液に使用される有機溶媒が使用できる。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メ

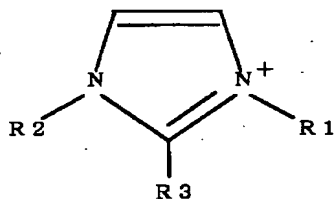
チルエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、これらの有機溶媒は前述したとおり引火性があるため、添加量が多すぎると非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があり、好ましくない。従って、非水電解質中の、 π 結合を有する環状炭酸エステルを含めた有機溶媒の含有量は、1～50体積%の範囲であることが好ましく、5～30体積%の範囲であることがさらに好ましい。また、一般に非水電解質電池用電解液に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0024】なお、本発明電池の非水電解質は、高分子を複合化させることにより、ゲル状に固体化してもよい。ここで、前記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、各種アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0025】また、本発明は、請求項2に記載したように、前記四級アンモニウム有機物カチオンが、(化2)で示されるイミダゾリウムカチオン又は(化3)で示される骨格を有するピリジニウムカチオンであることを特徴とする非水電解質電池である。

【0026】

【化2】



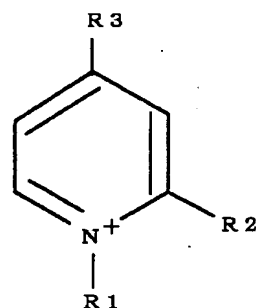
ただし、

$R1, R2: C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

$R3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

【0027】

【化3】



ただし、

$R1: C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

$R2, R3: H \text{ or } C_nH_{2n+1}, n=1\sim6$

【0028】このような構成によれば、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に確保することができるだけでなく、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下における安全性を十分に得ることができ、上記作用を効果的に得ることが可能となる。

【0029】前記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】また前記アルキルピリジニウムイオンとしては、N-メチルピリジニウムイオン、N-エチルピリジニウムイオン、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-エチル-2-メチルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】また、本発明は、請求項3に記載したように、前記非水電解質が、少なくともテトラフルオロホウ酸アニオンを含有するものであることを特徴とする非水電解質電池である。

【0033】このような構成によれば、特に常温溶融塩の粘度及び凝固点が低くなるため、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に確保することができる上、上記作用を効果的に得ることが可能となる。

【0034】また、本発明は、請求項4に記載したように、前記環状エステルは、ビニレンカーボレート、又は、スチレンカーボネートのうち、少なくともいずれか

一方を含むことを特徴とする非水電解質電池である。

【0035】このような構成によれば、前記非水電解質がビニレンカーボレート、又は、スチレンカーボネートのうち、少なくともいずれか一方を含むことにより、電池の初充電の際、ビニレンカーボレート又はスチレンカーボネートの一部が還元され、負極材料表面にリチウムイオン透過性の保護被膜が形成される。この、ビニレンカーボレート又はスチレンカーボネートの還元物質による保護被膜は、緻密であり、かつリチウムイオン透過性に優れているため、2サイクル目以降の四級アンモニウム有機物カチオンの還元分解が効果的に抑制され、充放電効率を向上させることができる。

【0036】また、本発明は、請求項5に記載したように、炭素質材料を負極材料とすることを特徴とする非水電解質電池である。

【0037】このような構成によれば、炭素質材料の作動電位が金属リチウム電位（水溶液の場合-3.045 V vs. NHE）に近いため、作動電圧が高く、エネルギー密度の高い非水電解質電池を得ることが可能である。前記炭素質材料としては、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂焼成炭素質材料、カーボンブラック、炭素繊維などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0038】また、本発明は、請求項6に記載したように、前記外装材に金属樹脂複合材料を用いたことを特徴とする非水電解質電池である。

【0039】このような構成によれば、金属製の電槽を用いた場合よりも軽く、また、薄型形状に容易に成形できるので、非水電解質電池の小型軽量化が可能である。金属樹脂複合材料としては、例えば公知のアルミラミネートフィルムを例示できる。

【0040】本発明の非水電解質電池を製造する方法や手順については限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材である電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良く、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良い。

【0041】本発明の非水電解質電池に用いられる正極は、正極活物質を主要構成成分とし、前記正極活物質としては、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物が好適に挙げられる。前記酸化物は、リチウム含有複合酸化物であることが好ましく、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_5 、 $\text{Li}_m[\text{Ni}_{1-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ （Mは1種以上のNi

を除く遷移金属元素。例えば、Mn、Co、Zn、Fe、Vなど。 $0 \leq m \leq 1.1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.8$ 。）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。正極活物質は、平均粒径が1~40ミクロン程度の粉末であることが好ましい。

【0042】前記正極及び負極は、主要構成成分である活物質の他に、導電剤及び結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

【0043】導電剤としては、電池特性に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0044】これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を用いて、乾式、あるいは湿式で混合することが挙げられる。

【0045】結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応する官能基を有する結着剤を用いる場合には、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

【0046】正極活物質又は負極材料、導電剤及び結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極及び負極を好適に作製できる。

【0047】なお、正極活物質が正極用集電体に密着し、負極材料が負極用集電体に密着するように構成されることが好ましく、例えば、正極集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物

を用いることができる。負極集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理してもよい。

【0048】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いることができる。前記集電体の厚さについては限定されないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ mRa以上の箔であることが好ましく、これにより正極及び負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

【0049】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【００５０】（実施例１）本発明電池の断面図を図１に示す。図１に示した本発明電池は、正極１、負極２及びセパレータ３からなる極群４と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム５とから構成されている。正極１は、正極合剤１１が正極集電体１２上に塗布されてなり、負極２は、負極合剤２１が負極集電体２２上に塗布されてなる。非水電解質は極群４に含浸されている。金属樹脂複合フィルム５は、極群４を覆い、その四方を熱溶着によ

り封止されている。

【0051】次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。

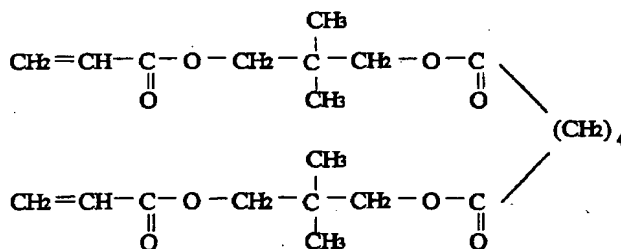
【0052】正極1は次のようにして得た。まず、正極活物質である LiCoO_2 と、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤11の厚さが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により正極1を得た。

【0053】負極2は、次のようにして得た。まず、負極材料であるグラファイトと、導電剤であるケッチェンブラックとを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤21厚さが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により負極2を得た。

【0054】セバレータ3は、次のようにして得た。まず、(化4)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを3重量パーセント溶解したエタノール溶液を作製し、ポリエチレン微孔膜製の多孔性基材(平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、開孔率50%、厚さ $23\mu\text{m}$ ミクロン、重量 $12.52\text{g}/\text{m}^2$ 、透気度89秒/100ml)に塗布した後、電子線照射によりモノマーを効果させて有機ポリマー層を形成し、温度 60°C で5分間乾燥させた。以上の工程により、セバレータ3を得た。なお、得られたセバレータ3は、厚さ24ミクロン、重量 $13.04\text{g}/\text{m}^2$ 、透気度103秒/100mlであり、有機ポリマー層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約1ミクロンで、多孔性基材の孔がほぼそのまま維持されているものであった。

【0055】

【化4】



【0056】極群4は、正極及び負極がセパレータ3を介して正極合剤11と負極合剤21とが対向するように配置して積層することにより、構成した。

【0057】非水電解質は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(EMI⁺)とテトラフルオロホウ酸イオン(BF₄⁻)からなる常温溶融塩(EMI BF₄)、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを体積比80:9:9:2の割合で混合した。

合で混合した液1リットルに対して、1モルの LiBF_4 を溶解させることにより得た。

【0058】次に、非水電解質中に極群4を浸漬することにより、極群4に非水電解質を含浸させた。さらに、金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

【0059】以上の製法により得られた電池を本発明電池Aとする。なお、本発明電池Aの設計容量は、10m

Ahである。

【0060】(実施例2) 非水電解液として、N-ブチルピリジニウムイオン(BPy^+)と BF_4^- からなる常温溶融塩(BPyBF_4)、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを体積比80:9:9:2の割合で混合した液1リットルに対して、1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いたことを除いては、実施例1と同一の原料及び製法により非水電解質電池を得た。これを本発明電池Bとする。

【0061】(実施例3) 非水電解液として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(EMI^+)とテトラフルオロボウ酸イオン(BF_4^-)からなる常温溶融塩($\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$)、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスチレンカーボネートを体積比80:9:9:2の割合で混合した液1リットルに対して、1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いたことを除いては、実施例1と同一の原料及び製法により非水電解質電池を得た。これを本発明電池Cとする。

【0062】(比較例1) 非水電解質として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒1リットルに対して、1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いたことを除いては、実施例1と同一の原料及び製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池Dとする。

【0063】(比較例2) 非水電解質として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(EMI^+)とテトラフルオロボウ酸イオン(BF_4^-)からなる常温溶融塩($\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$)及びジエチルカーボネートを体積比80:20の割合で混合した液1リットルに対して、1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いたことを除いては、実施例1と同一の原料及び製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池Eとする。

【0064】(比較例3) 非水電解液として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(EMI^+)とテトラフルオロボウ酸イオン(BF_4^-)からなる常温溶融塩($\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$) 1リットルに、1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いたことを除いては、実施例1と同一

の原料及び製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池Fとする。

【0065】(充放電サイクル試験) 本発明電池A、B、C及び比較電池D、E、Fを用いて、充放電サイクル試験を行った。試験温度は20℃とした。充電は、電流1mA、終止電圧4.2Vの定電流充電とした。放電は、電流1mA、終止電圧2.7Vの定電流放電とした。電池の設計容量に対する放電電気量の百分率を放電容量(%)とした。本発明電池A、B、C及び比較電池D、E、Fの充放電サイクル特性を図2に示す。

【0066】図2から明かなように、比較電池E、Fでは、初期放電容量は設計容量のほぼ80%しか得られず、充放電効率も85%程度であった。これに対し、本発明電池A、B、C及び比較電池Dでは放電容量は設計容量のほぼ100%が得られ、充放電効率もほぼ100%であった。

【0067】さらに、比較電池E、Fでは、充放電サイクル数の経過とともに急激に放電容量が低下し、比較電池Fでは100サイクル目に、比較電池Eでは120サイクル目に放電容量が設計容量の60%を下回った。これに対し、本発明電池A、B、C及び比較電池Dでは、200サイクル経過後も放電容量は設計容量の80%以上が保持された。

【0068】(高温保存試験) 本発明電池A、B、C及び比較電池D、E、Fを用いて、高温保存試験を行った。充電条件及び放電条件は前記したとおりとし、初期容量の確認を行った後、充電し、100℃で3時間保存後、室温で21時間保存することを繰り返す高温保存サイクルを30日間続け、前記放電条件で保存後の放電容量を測定した。保存前の放電容量と保存後の放電容量と差の、保存前の放電容量に対する百分率を自己放電率(%)とした。

【0069】また、前記高温保存試験の前後で電池厚さを測定し、電池厚さの変化を調べた。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	保存前放電容量	自己放電率	保存後電池厚さ変化
本発明電池A	9.8mAh	10.4%	+ 7%
本発明電池B	9.6mAh	14.1%	+ 8%
本発明電池C	9.8mAh	12.8%	+ 8%
比較電池 D	9.8mAh	62.5%	+ 220%
比較電池 E	8.4mAh	13.5%	+ 35%
比較電池 F	8.0mAh	14.3%	+ 15%

【0071】表1から、比較電池Dでは自己放電が大き

いだけでなく、電池厚さが大きく変化した。これに対

し、本発明電池A、B、C及び比較電池E、Fでは自己放電が比較的小さいだけでなく、電池厚さの変化もほとんどみられなかった。ただし、比較電池E及びFは、高温保存前の放電容量がすでに低いため、自己放電率としては低い値となっているが、高温保存後の放電容量は本発明電池A、B、Cに比較して低いものとなった。

【0072】(燃焼試験)さらに、本発明電池A、B、C及び比較電池D、E、Fを用いて、燃焼試験を行った。前記したとおりの充放電条件で初期容量の確認を行った後、10mA、9時間の強制充電を行い過充電状態とした後、ガスバーナーの炎の上約2cmの位置に電池を設置した。

【0073】その結果、比較電池Dは外装体であるアルミラミネートフィルムが燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的に燃焼したが、本発明電池A、B、C及び比較電池E、Fでは、アルミラミネートフィルムは燃焼したが、電解質の燃焼は観察されなかった。

【0074】以上3つの試験結果より、本発明電池A、B、Cは比較電池D、E、Fに比較して、良好な電池性能と高い安全性を有していることが分かった。

【0075】

【発明の効果】本発明は上記したとおりであるので、請求項1記載の構成により、非水電解質が常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、優れた電池性能を保持しながら、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下においても、高い安全性を発揮できる。

【0076】また、非水電解質がリチウム塩を0.5m ϕ 1/1以上含有しているので、電池の充放電高率が高くなり、充放電サイクル特性が優れたものとなる。

【0077】さらに、非水電解質がリチウム塩と常温溶融塩の他、 π 結合を有する環状エステルを含有しているので、電池の高率放電特性や低温特性を向上させると

もに、充放電効率を向上させることができる。

【0078】また、請求項2記載の構成により、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下において、より高い安全性を発揮できる。

【0079】また、請求項3記載の構成により、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に確保することができる上、上記作用を効果的に得ることができる。

【0080】また、請求項4記載の構成により、非水電解質がビニレンカーボレート、又は、スチレンカーボネートのうち、少なくともいずれか一方を含むことにより、効果的に2サイクル目以降の四級アンモニウム有機物カチオンの還元分解が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

【0081】また、請求項5記載の構成により、高作動電圧を有し、高エネルギー密度である非水電解質電池を容易に得ることができる。

【0082】また、請求項6記載の構成により、非水電解質電池の小型軽量化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

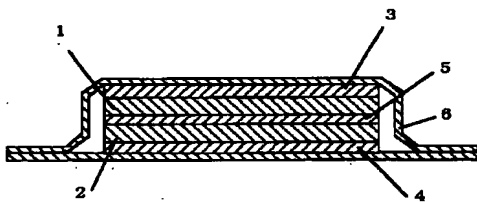
【図1】本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示す図である。

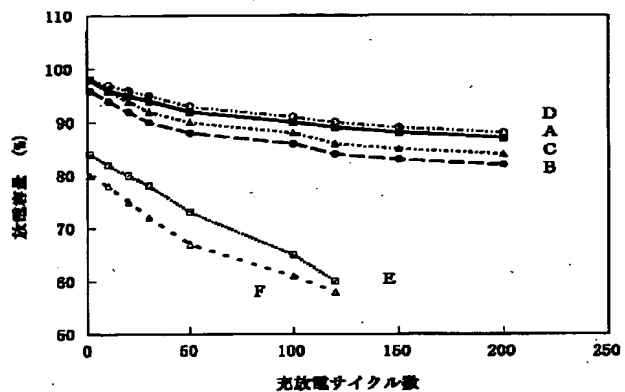
【符号の説明】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 正極集電体
- 2 負極
- 21 負極合剤
- 22 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA09 BB04 CC02 CC06 CC10
5H029 AJ01 AJ12 AK02 AK03 AL06
AL07 AL08 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ03 DJ02 DJ09 HJ02
HJ10
5H050 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09
CB07 CB08 DA13 HA02 HA10